

В.И. ЛАРИН, докт. хим. наук, профессор, ХНУ им. В.Н. Каразина,
Л.М. ЕГОРОВА, ст. преподаватель, ХНАДУ, Харьков,
Э.Б. ХОБОТОВА, докт. хим. наук, профессор, ХНАДУ, Харьков,
М.А. ДОБРИЯН, ст. научный сотрудник, ХНУ им. В.Н. Каразина

АНОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ СПЛАВА Л-62 В ВОДНЫХ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

Вивчена залежність механізму електрохімічного розчинення α -латуні від складу електроліту. Показано, що іони хлору у області високих концентрацій активують процес електрохімічного розчинення α -латуні і порушують пасивацію її поверхні. Введення в хлоридний розчин іонів окислювача Fe^{3+} інтенсифікує активне розчинення латуні при збереженні пасивації.

Изучена зависимость механизма электрохимического растворения α -латуни от состава электролита. Показано, что ионы хлора в области высоких концентраций активируют процесс электрохимического растворения α -латуни и нарушают пассивацию ее поверхности. Введение в хлоридный раствор ионов окислителя Fe^{3+} интенсифицирует активное растворение латуни при сохранении пассивации.

The dependence of Cu62Zn brass electrochemical dissolution mechanism on electrolyte composition was studied. It was shown that chlorine ions in high concentrations interval activate the process of Cu62Zn brass electrochemical dissolution and decompose its surface passivation. The introduction of Fe^{3+} oxidant ions in chloride solution intensifies the brass active dissolution with preservation of passivation.

Актуальность темы и постановка задачи. Постоянно растущее применение микроэлектронных компонентов в электронной технике обуславливает расширение спектра используемых печатных плат. Это и стандартные платы для выводных компонентов, платы для поверхностного монтажа, модемные платы для персональных компьютеров, мультичиповые модули, высокочастотные платы, платы с оптическим интерфейсом и т.п. [1].

В технологиях их изготовления практическую значимость имеют анодные процессы с участием металлов, а именно меди и ее сплавов. Изучение механизмов процессов химического и электрохимического растворения меди и ее сплавов необходимо для управления кинетикой и селективностью процессов, для решения задач повышения эффективности этих процессов. На современном этапе развития физической химии не существует единой теории, связывающей процессы, протекающие в жидкой фазе и на поверхности раздела «металл – раствор».

Таким образом, исследование закономерностей электрохимического растворения меди и ее сплавов, природы пассивирующих соединений и модификации структуры металлической поверхности после травления могут быть полезны как для развития теоретических представлений о коррозии сплавов, так и для решения практических задач травления медных сплавов.

Несмотря на большое количество теоретического материала по растворению сплавов [2 – 7], остается много нерешенных вопросов, что объясняется многообразием факторов, сопровождающих коррозионные процессы. Особенно это касается процессов анодного растворения сплавов в активном состоянии, сопровождающихся изменением поверхностного слоя.

Главной особенностью коррозионного поведения сплавов является то, что их компоненты растворяются с различными скоростями непропорциональными их объемному составу [3]. Возникающий поверхностный слой отличается от объема сплава химическим и фазовым составом. Механизм селективного растворения связан с твердофазной диффузией [4]. Поляризационные измерения раскрыли механизмы коррозионного процесса ряда металлов, степень их поляризуемости, определили роль катодных и анодных реакций, влияние внутренних и внешних факторов на коррозионный процесс, обосновали выбор методов защиты металлов от коррозии [5, 7 – 11]. Особенно важны поляризационные измерения при исследовании пассивирующихся металлов.

Из медных сплавов наибольший интерес представляют латуни.

На практике широко используется размерное травление α -латуней. Авторы работ [8, 13, 14] показали, что возможно как селективное растворение Zn с обогащением поверхностного слоя медью, так и равномерное растворение компонентов латуни. При соприкосновении α -латуни с хлоридным травильным раствором начинается обесцинкование сплава [13, 15].

Процессы электрохимического и химического растворения сплава Л-62 протекают параллельно. Незначительные отличия наклонов ветвей активного растворения α -латуни и меди [7] позволяют сделать вывод о контролировании процесса электрохимического растворения сплава растворением медной составляющей. Авторы работы [7] пришли к аналогичному заключению на основании того, что поляризационные кривые для α -латуни в хлоридных растворах имели наклон близкий к 0,059 В, в то время как наклон кривых для цинка вдвое меньше. Кроме того, поляризационные кривые Zn сдвинуты в катодную область. Цинк в хлоридных растворах не пассивируется.

Остаются неисследованными закономерности травления латуни в концентрированных водных средах.

Цель работы – изучение закономерностей электрохимического растворения сплава Л-62 в концентрированных хлоридных растворах различного состава.

Экспериментальными методами исследования выбраны методы поляризационных измерений на потенциостате ПИ-50-1.1. с программатором ПР-8. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод, вспомогательным – платиновый. Перед измерениями Pt-электрод в течение 2 минут декапировали в концентрированной азотной кислоте, после чего тщательно промывали. Все значения потенциалов E приведены относительно водородного электрода. Точность поддержания потенциала $\pm 3 \cdot 10^{-3}$ В. Погрешность установления поляризующего тока ± 2 %. Электрохимическую ячейку термостатировали при 25 °С.

Влияние ионов хлора на электрохимическое растворение сплава Л-62. На рис. 1 представлены анодные поляризационные кривые, снятые при анодной поляризации электрода, изготовленного из сплава Л-62, в растворах NaCl различной концентрации. Со сдвигом потенциала в анодную область увеличивается плотность тока рис. 1 (кривые 1-5), наклон $dj/dE > 0$. Активное растворение латуни в растворах 0,5 – 2,0 моль/л NaCl рис. 1 (кривые 3 – 5) наблюдается в интервале потенциалов 0 – 0,8 В.

Для разбавленных растворов рис. 1 (кривые 1, 2) тафелевские участки кривых более продолжительны по интервалу потенциалов. Среда растворов NaCl нейтральна, поэтому увеличение угла наклона j , E -кривых обусловлено только активирующим действием ионов хлора. Подобное влияние анионов на электрохимическое растворение металлов отмечено в работе [5], а именно повышение концентрации ионов Cl^- , Br^- , I^- в растворе сопровождается увеличением скорости процесса растворения металлической фазы.

Наблюдающийся максимум плотности тока j свидетельствует о наступлении пассивации поверхности сплава. Максимум j возрастает с увеличением C_{Cl^-} . Таким образом проявляется активирующее действие ионов хлора.

В пассивной области скорость растворения сплава практически не зависит от потенциала рис. 1 (кривые 1 – 4), что связано с увеличением количества пассивных соединений на поверхности сплава. Потенциал пассивации $E_{\text{п}}$, при котором начинается переход металла из активного состояния в пассивное, лежит в интервале 0,8 – 0,9 В рис. 1 (кривые 3 – 5).

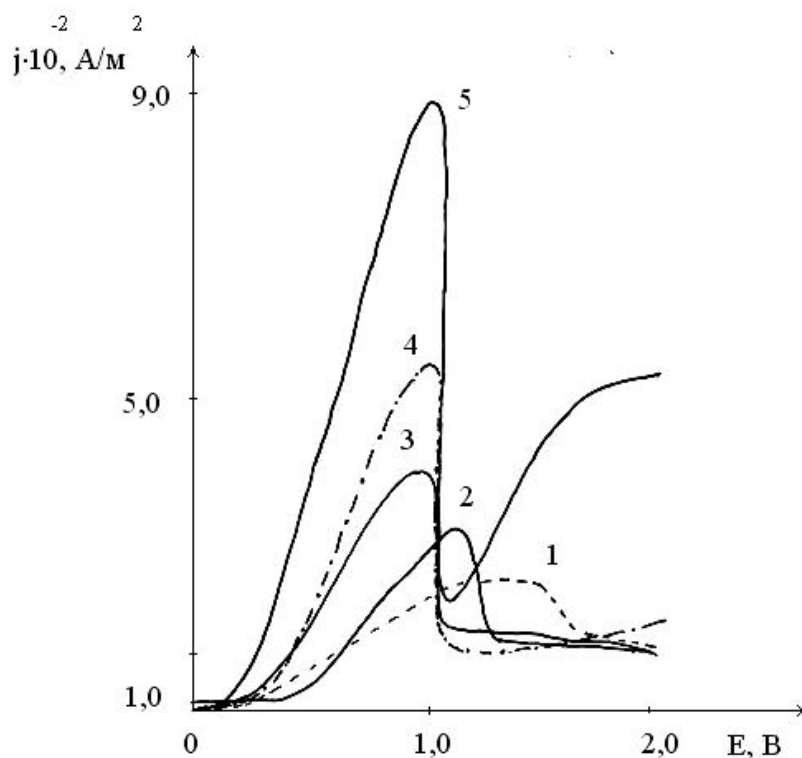


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые для сплава Л-62 в растворах NaCl концентрации, моль/л:
1 – 0,1; 2 – 0,25; 3 – 0,5; 4 – 1,0; 5 – 2,0 при $S = 2 \cdot 10^{-2}$ В/с и $\omega = 0$ об/с.

Для кривых 1, 2 пассивация наступает при более высоких значениях анодного потенциала. Наступление пассивации при меньших $E_{\text{п}}$ с ростом концентрации ионов хлора можно объяснить облегчением осаждения CuCl из приэлектродного слоя, чему способствует параллельно протекающее химическое растворение меди.

Однако интервал пассивации в области высоких C_{Cl^-} короткий рис. 1 (кривая 5), пассивное состояние металла или сплава частично или полностью нарушается введением в раствор анионов Cl^- , Br^- , I^- [5]. Новый подъем j с ростом потенциала наблюдается в 2,0 М растворе хлорида натрия.

Процесс нарушения пассивности вблизи потенциала полной пассивации $E_{\text{пп}}$ авторы [9, 10] связывают с возникновением в дефектных местах пассивного слоя очагов быстрого растворения, которые затем превращаются в питтинги.

Решающее значение при возникновении питтингов имеет конкуренция между пассивирующим действием воды и активирующим действием анионов хлора.

Влияние кислотности раствора на электрохимическое растворение сплава Л-62. На форму j , E - кривой оказывает влияние ряд факторов, одним из которых является рН среды [9]. Известно, что в области низких рН, где концентрация ионов OH^- мала и доля занятой ими поверхности металла незначительна, анионы Cl^- могут адсорбироваться на свободной поверхности. В этих условиях скорость растворения возрастает при увеличении общей концентрации анионов [11]. Для выявления влияния кислотности раствора на электрохимическое растворение сплава получены анодные поляризационные кривые для латуни Л-62 в растворах HCl различной концентрации.

Для кривых 1 – 5 рис. 2 наблюдается большой угол наклона участка активного растворения сплава и увеличение максимумов j по сравнению с растворами NaCl , что можно связать не только с влиянием ионов хлора на электрохимическое растворение сплава, но и с влиянием ионов H^+ . В кислой среде облегчается химическое растворение цинковой составляющей сплава.

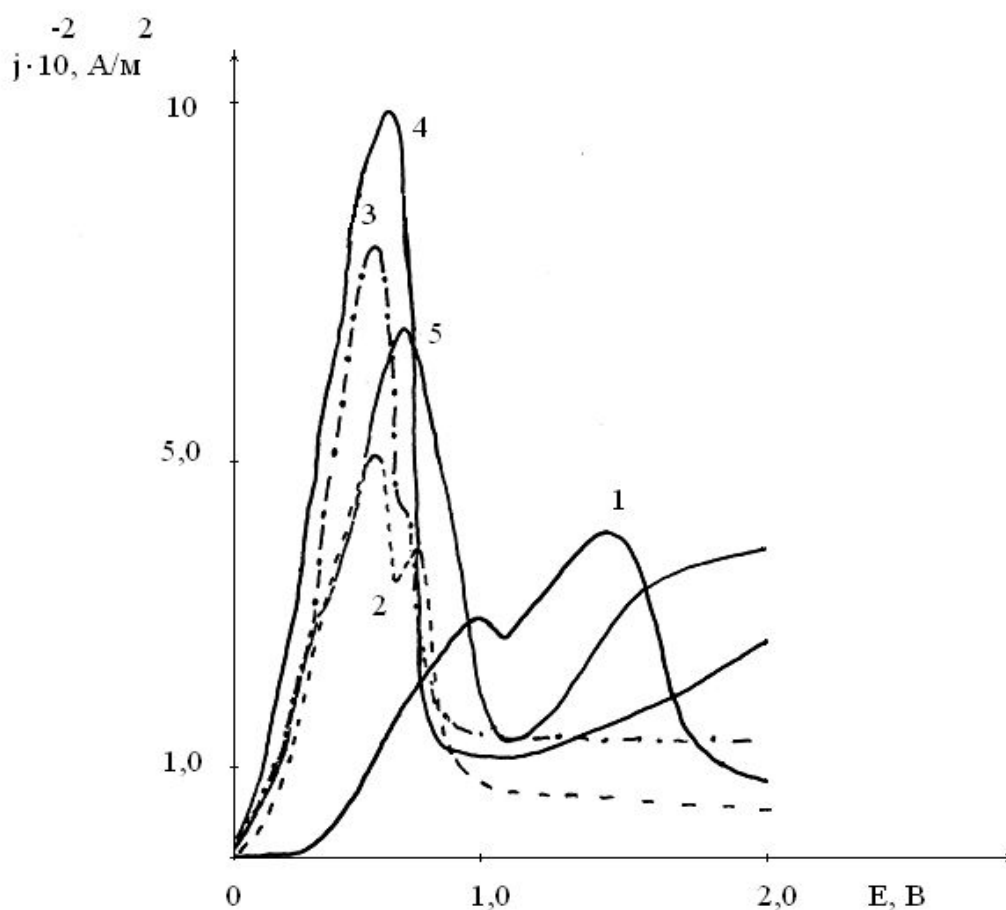


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые для сплава Л-62 в растворах HCl концентрации, моль/л:

1 – 0,1; 2 – 0,25; 3 – 0,5; 4 – 1,0; 5 – 2,0 при $S = 2 \cdot 10^{-2}$ В/с и $\omega = 0$ об/с.

На кривых 1 – 3 рис. 2 зарегистрировано два экстремума j . Авторы [9] отмечают, что подобные случаи характерны для сплавов и связаны с торможением процесса нарушения пассивности при достаточном повышении потенциала.

В работе [12] показано, что появление двух пиков на поляризационных кривых меди связано с изменением структуры пассивирующего слоя CuCl от рыхлого до плотноупакованного по мере роста анодного потенциала.

При высоких концентрациях ионов хлора второй пик анодного растворения меди исчезал, что связано с формированием рыхлой поверхностной фазы CuCl .

По мере увеличения концентрации растворов HCl второй максимум тока при растворении латуни выражен в меньшей степени и на кривой 3 проявляется в виде изгиба кривой. Это объясняется тем, что в области потенциалов $E \geq E_{\text{п}}$ может происходить как пассивация сплава Л-62, так и нарушение пассивности ионами Cl^- . Причем с увеличением концентрации растворов HCl преобладает второй процесс.

Влияние ионов окислителя на электрохимическое растворение сплава Л-62. Пассивация латуни может наступить не только за счет анодной поляризации, но и при введении в раствор окислителя. В работах [5] показано, что интенсивность питтинговой коррозии металлов повышается в присутствии растворенного кислорода и ионов Fe^{3+} . Введение ионов железа(III) в раствор хлоридов приводило к смещению потенциала металла до критического значения и образованию питтингов [5]. Активность окислителя определяется природой металла, величиной pH, природой и концентрацией агрессивного аниона, температурой и скоростью перемешивания раствора.

Для исследования влияния ионов окислителя на форму j , E -кривой получены анодные поляризационные кривые на сплаве Л-62 в растворах хлорида железа (III) различной концентрации рис. 3.

Для 0,1 М раствора FeCl_3 анодная поляризационная кривая характеризуется областью активного растворения сплава рис. 3 (кривая 1) и сохранением пассивации латунного электрода. Экстремум j наблюдается при $E_{\text{п}} = +1,1$ В. По мере увеличения E пассивная область переходит в область перепассивации.

С ростом концентрации FeCl_3 наклон активационной ветви увеличивается рис. 3 (кривые 2, 3). На j , E -кривых также наблюдается второй максимум j , исчезающий с ростом концентрации растворов рис. 3 (кривые 4 и 5).

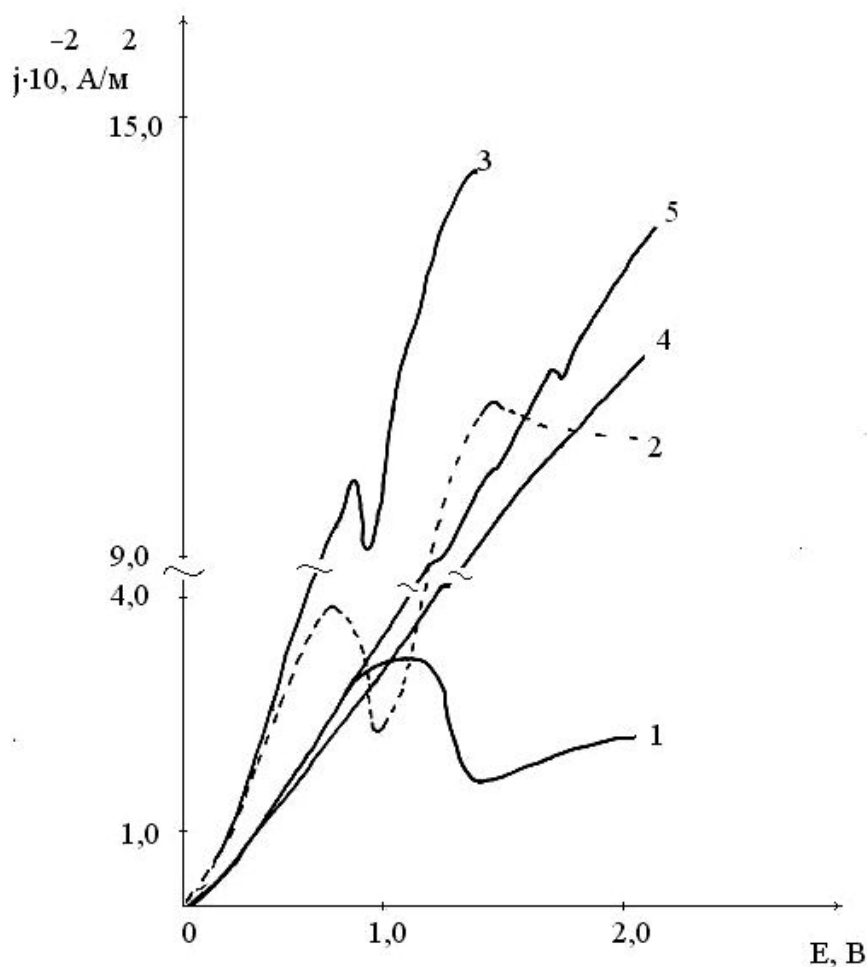


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые для сплава Л-62 в растворах FeCl_3 концентрации, моль/л:

1 – 0,1; 2 – 0,25; 3 – 0,5; 4 – 1,0; 5 – 2,0 при $S = 2 \cdot 10^{-2}$ В/с и $\omega = 0$ об/с

Анодные j , E -кривые для сплава Л-62 в растворах хлорида железа (III) подобны таковым для меди. В работе [12] показано, что области минимума тока соответствует образование на поверхности меди малорастворимого соединения CuCl , в области высоких анодных поляризаций образуется CuO .

При дальнейшем увеличении потенциала наблюдается новый подъем тока, соответствующий растворению сформировавшегося слоя и образованию ионов Cu^{2+} , CuCl^+ и соединения CuCl_2 .

Растворение меди продолжается до наступления новой пассивации соединениями меди (II).

Выводы.

Незначительные отличия наклонов ветвей активного растворения латуни Л-62 и меди доказывают природу лимитирующей стадии электрохимического растворения сплава – ионизации медной компоненты.

Обоснована зависимость механизма электрохимического растворения α -латуни от состава электролита: концентрации аниона, кислотности и присутствия окислителя.

Показано, что ионы хлора в области высоких концентраций оказывают активирующее действие на процесс электрохимического растворения α -латуни и нарушают пассивацию ее поверхности.

Активация растворения латуни в кислой среде связана с облегчением растворения цинка.

Введение в хлоридный раствор ионов окислителя Fe^{3+} интенсифицирует активное растворение латуни при сохранении пассивации.

Список литературы: 1. Черкасов С. Средства производства современных печатных плат. Оборудование и линии травления фирмы RESCO / С. Черкасов // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. – 2005. – № 6. – С. 66 – 69. 2. Томашов Н. Теория коррозии и защиты металлов / Н. Томашов. – М.: Изд-во АН СССР, 1959. – 478 с. 3. Tamman G. Die chemische und galvanische Eigenschaften von Mischkristallreihen und ihre Atomverteilung / G. Tamman. – Leipzig, 1919. 4. Pickering H. Characteristic Features of Alloy Polarization Curves / H. Pickering // Corrosion Science. – 1983. – Vol. 23. – P. 1107 – 1120. 5. Колотыркин Я.М. Влияние анионов на кинетику растворения металлов / Я.М. Колотыркин // Успехи химии. – 1962. – Т. XXXI, Вып.3. – С. 322 – 327. 6. Лосев В.В. Особенности электрохимического поведения селективно растворяющихся сплавов / В.В. Лосев, А.П. Пчельников, А.И. Маршаков // Электрохимия. – 1979. – Т. 15, № 6. – С. 837 – 842. 7. Лосев В.В. Анодное растворение сплавов в активном состоянии / В.В. Лосев, А.П. Пчельников // Электрохимия. – 1979. – Т. 15, № 4. – С. 62 – 66. 8. Маршаков А.И. Изучение селективного растворения сплава Cu-Zn (30 ат. %) импульсным потенциостатическим методом / А.И. Маршаков, А.П. Пчельников, В.В. Лосев // Электрохимия. – 1983. – Т. 19. – № 3. – С. 356 – 360. 9. Фрейман Л.И. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите / Л.И. Фрейман, В.А. Макаров, И.Е. Брыксин. – Л.: Химия, 1972. – 239 с. 10. JCPDS PDF-1 File. International Committee for Diffraction Data. – PA USA, 1994. 11. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия / Л.И. Антропов. – М.: Высшая школа, 1984. – 519 с. 12. Ларин В.И. Электрохимическое растворение меди и ее сплавов в растворах различного состава и создание технологических процессов регенерации отработанных травильных растворов: монография / [В.И. Ларин, Э.Б. Хоботова, В.В. Даценко и др.]. – Х.: ХНУ имени В.Н. Каразина, 2009. – 204 с. 13. Ситников А.Д. Обесцинкование α -латуней при коррозии в хлоридных растворах / [А.Д. Ситников, А.П. Пчельников, И.К. Маршаков, В.В. Лосев] // Докл. АН СССР. – 1978. – Т. 240, № 5. – С. 1164 – 1167. 14. Лосев В.В. Особенности электрохимического поведения селективно растворяющихся сплавов / В.В. Лосев, А.П. Пчельников, И.К. Маршаков // Электрохимия. – 1979. – Т. 15. – № 6. – С. 837 – 842. 15. Кондрашин В.Ю. Начальное селективное растворение α - и β -латуней и их склонность к обесцинкованию / В.Ю. Кондрашин, Г.А. Боков, И.К. Маршаков // Защита металлов. – 1994. – Т. 30, № 3. – С. 229 – 233.

Поступила в редколлегию 29.10.11